

Дослідження та методи аналізу

УДК 548.39.:539.2

ВПЛИВ УМОВ СПІКАННЯ НА КІНЕТИКУ УСАДКИ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРОДОРУЙНІВНИХ ВСТАВОК СИСТЕМИ АЛМАЗ-Fe-Cu- Ni-Sn

М.О.Бондаренко, В.А.Мечник, М.В.Супрун

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2, тел. (044) 467-56-25, e-mail: b o n d @ i s m . k i e v . u a

Досліджені кінетичні особливості, структура і механічні характеристики композиційних алмазовмісних матеріалів на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова, отриманих в різних умовах. Показано, що зміна швидкості усадки добре корелює з фазовими і структурними перетвореннями. Визначені технологічні фактори, які поліпшують структуру і підвищують механічні властивості

Ключові слова: породоруйнівні вставки, спікання, усадка, швидкість усадки, структура, властивості, механізм масопереносу, температура, тиск, фаза, мікротвердість, міцність

Исследованы кинетические особенности, структура и механические характеристики композиционных алмазосодержащих материалов на основе порошков железа, меди, никеля и олова, полученных в различных условиях. Показано, что изменения скорости усадки хорошо коррелирует с фазовыми и структурными превращениями. Определены технологические факторы, которые способствуют улучшению структуры и повышению механических свойств.

Ключевые слова: породоразрушающие вставки, спекание, усадка, скорость усадки, структура, свойства, механизм массопереноса, температура, давление, фаза, микротвердость, прочность

The kinetic features, structure and mechanical characteristics of diamond-contained composites materials on the basis of powders of iron, copper, nickel and the stannous received in various requirements are explored. It is shown, that changes of velocity of shrinkage well correlates with phase and structural transformations. Technology factors, which promote martempering of structure and raise of mechanical characteristics, are spotted.

Keywords: parenthesizing destroying muck, caking, liquid shrinkage, velocity of liquid shrinkage, pattern, properties, the mass transfer dodge, temperature, pressure, a phase, micro hardness, hardness

1 Вступ

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) є предметом теоретичних і експериментальних досліджень, що зумовлено перспективами їхнього використання у різних галузях промисловості. Особливе місце серед таких матеріалів займають КАМ, які отримують на основі сумішей алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn методами порошкової металургії [1]. Ці суміші мають добру здатність до пресування, що дозволяє формувати КАМ різної форми і використовувати їх для виготовлення канатних пил, бурових коронок, відрізних та шліфувальних кругів.

На сьогодні стан теоретичних і експериментальних досліджень в цій області можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу різних факторів, що впливають на структуру і

властивості КАМ, а також вивчення зносостійкості та взаємозв'язку між структурою і властивостями [2]. Відомо [3], що при зміні технологічних режимів одержання КАМ і хімічного складу вихідних речовин можна вибрати сприятливі умови формування особливої структури прошарку навколо частинок алмаза. Це дозволяє підвищити здатність матриці утримувати алмази проти їх випадіння в умовах буріння чи різання гірської породи і, як наслідок, – зносостійкість інструменту. В той же час практично недослідженими лишаються механізми, які поліпшують структуру і одночасно підвищують механічні властивості КАМ. Тим не менш в [4] було показано, що аналіз процесів, які впливають на структуру і властивості при спіканні чотирьохкомпонентних сплавів системи Fe-Cu-Ni-Sn, зручно проводити на основі залежностей

усадки і її швидкості. Закономірності усадки при спіканні КАМ на основі таких сумішей при варіюванні технологічними режимами нам невідомі.

Дослідимо усадку і її швидкість при гарячому пресуванні композитів алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (тут і далі вагових %), отриманих вільним спіканням у звичайній муфельній печі, в широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки.

2 Матеріали і методи дослідження

Як вихідні речовини використовували порошки алмазу каталітичного синтезу марки АС 160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), нікелю (ГОСТ 9722-79) і заліза (ГОСТ 9849-86). Порошки металів піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних тіл (куль) із високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об/хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків становило 10:1, тривалість оброблення – 10 год. Розміри готових частинок порошоків не перевищували 5 мкм. Вихідні порошки в потрібній кількості змішували у спиртовому середовищі. В отриману суміш додавали алмази, які були попередньо змочені гліцерином, із розрахунку 1,54 каратів на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації $K=35$) та перемішували її до потрібної якості. Наважки масою 5,388 г закладали в жаростійкі форми із засипним отвором діаметром 10 мм і пресували при кімнатній температурі та початковому тиску 100 МПа. Отримані брикети спікали двома методами: вільним спіканням в муфельній печі SNOL 72/100 при температурі 800°C протягом однієї години (зразок 1) і вільним спіканням (по технологічному режиму, як для зразка 1) із наступним гарячим пресуванням на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т у змінних умовах тиску p і тривалості термічної обробки t . Зразки, які підлягали гарячому пресуванню, отримали при $p=100$ МПа, $t=180$ с (зразок 2), $p=130$ МПа, $t=180$ с (зразок 3), $p=160$ МПа, $t=180$ с (зразок 4), $p=200$ МПа, $t=180$ с (зразок 5).

Лінійну усадку l при гарячому пресуванні зразків 2-5 здійснювали за допомогою електронного індикатора DIGICO 10 з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 мм. За експериментальними даними лінійної усадки l розраховували за допомогою кубічних сплай-функцій швидкість усадки da/dt .

Структурні дослідження були виконані на електронному мікроскопі BS-340, оснащеного системою цифрової обробки зображення і енергетичним аналізатором рентгенівських спектрів Link-860. Мікротвердість визначали за допомогою прибору ПМТ-3 при навантаженні 4,91 Н.

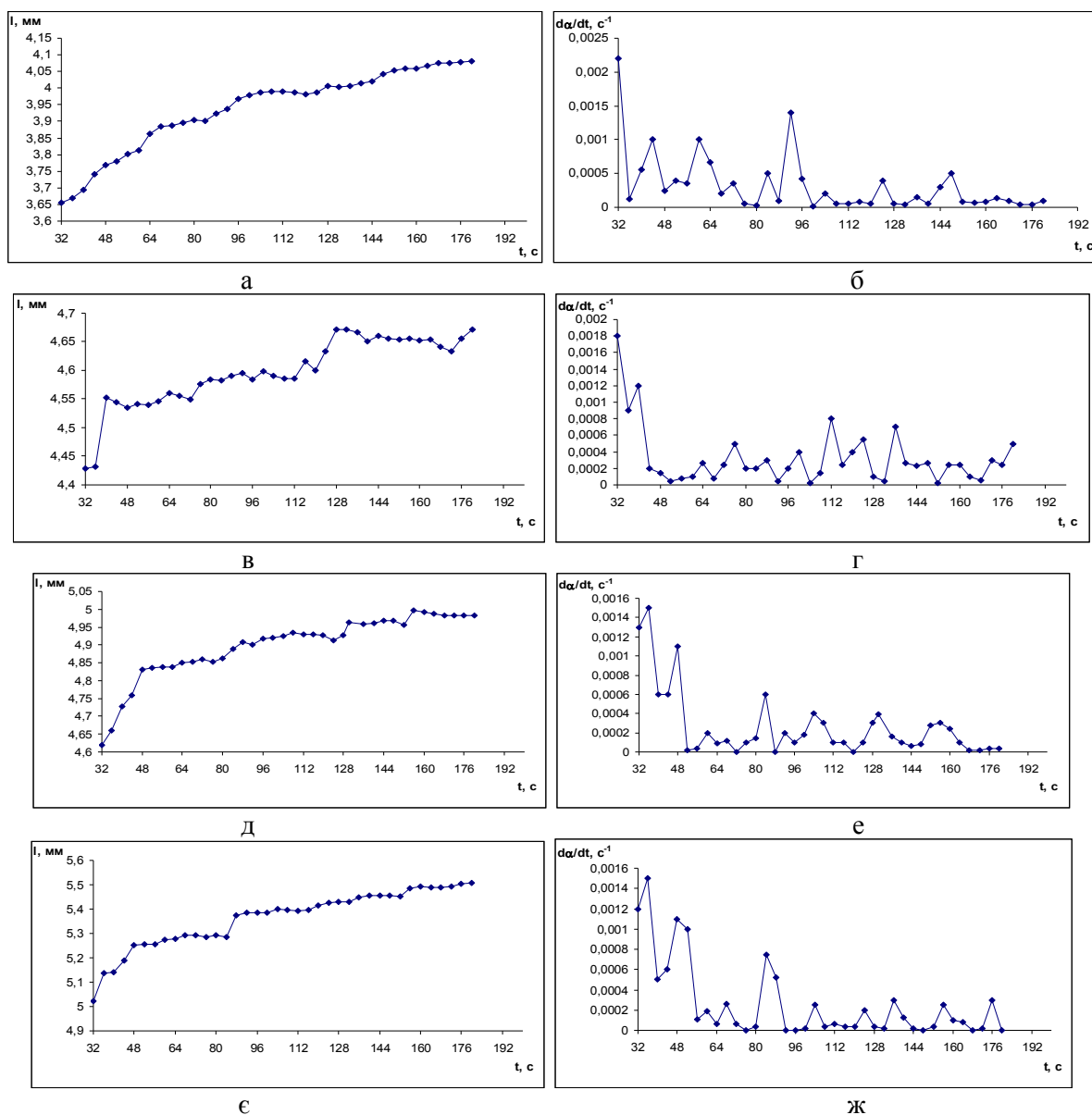
3 Результати дослідження та їх обговорення

Встановлено, що в процесі спікання зразка 1 була відсутня усадка, а в зразках 2-5 – вона проходила інтенсивно (рис. 1а, в, д, ж). Видно (рис. 1а), що залежність лінійної усадки l від тривалості термічної обробки t при гарячому пресуванні зразка 2 має складний характер. Відмінність значень усадки на різних інтервалах процесу означає, що механізм ущільнення цього зразка багатостадійний і складний. Це пов'язано зі зміною елементного складу, що було підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу (рис. 2б), фазовими та структурними змінами. Усе це говорить про те, що взаємодія між вихідними елементами в цих інтервалах відбувається по-різному. Слід відзначити, що ця взаємодія має як фізичну, так і суто хімічну природу і в залежності від властивостей вихідних речовин, способу та умов приготування алмазовмісної суміші, технологічних режимів спікання по-різному впливає на структуру та механічні характеристики КАМ.

Швидкість усадки da/dt (рис. 1б) на відміну від усадки $l(t)$ при гарячому пресуванні зразка 2 стрибкоподібно змінюється, що обумовлено взаємодією елементів системи, змінами агрегатного стану елементів та механізмів масо-переносу, а також коливаннями атомів в кришталевої решітці. Максимуми на кривій швидкості усадки означають, що в спостережливий час в системі відбувається переміщення частинок з прискоренням, тобто вона розширюється, а мінімуми означають, що ці частинки стискаються. На кінцевих етапах процесу швидкість усадки поступово згасає внаслідок зменшення температури. Тим не менш підвищення тиску або температури може в будь-який момент часу в реакційній системі спричинити нову взаємодію і, як наслідок, змінити не тільки кінетику усадки, а й структуру та фізико-механічні властивості композита.

Проаналізуємо кінетику усадки при гарячому пресуванні зразків 3 – 5 в умовах підвищеного тиску p . Відповідні результати визначення усадки $l(t)$ і її швидкості da/dt наведені на рис. 1в – ж. В результаті підвищення тиску при гарячому пресуванні цих зразків спостерігається суттєве збільшення усадки (рис. 1в, д, е) та зменшення її швидкості (рис. 1г, е, ж). Положення максимумів та загальний характер залежностей $l(t)$, da/dt помітно відрізняється від аналогічних залежностей для зразка 2 (рис. 1а, б), отриманого при меншому тиску. Це вказує на особливості структурно-фазових перетворень, які мають місце в даних системах і, відповідно, на можливі зміни в характері взаємодії елементів.

Що стосується кінетичних особливостей при спіканні досліджуваних зразків, то слід відзначити наступне. По-перше, внаслідок тиску півка рідкої фази між твердими частинками заліза, міді і нікелю стискаються. Це підвищує їх розчинність, змінює їх форму і, як наслідок, зменшує пористість. По-друге, при підвищенні



*а, б: $p = 100$ МПа (зразок 2); в, г: $p = 130$ МПа (зразок 3);
 д, е: $p = 160$ МПа (зразок 4); з, ж: $p = 200$ МПа (зразок 5)*

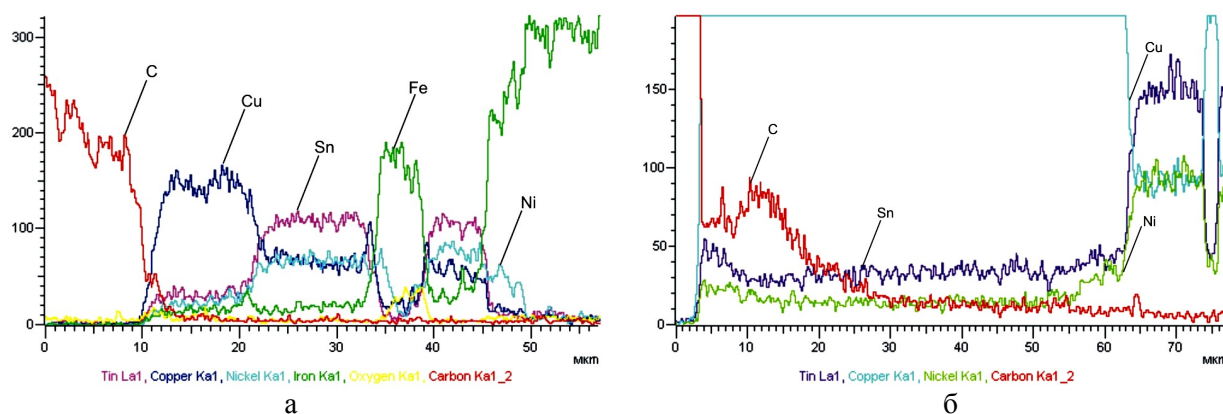
Рисунок 1 – Залежності лінійної усадки (а, в, д, з) і швидкості відносної усадки (б, г, е, ж) від тривалості термічної обробки при гарячому пресуванні зразків 2 – 5 в умовах різного тиску p

тиску зменшується об'єм і лінійні розміри елементарної комірки вихідних елементів, внаслідок чого міжцентрова відстань стає меншою. По-третє, внаслідок тиску частота коливання атомів зростає, що дає можливість атомам контактувати між собою та змінювати не тільки швидкість процесу, а й структуру та властивості композиту.

Зміни швидкості усадки, тобто відхилення від лінійності (максимуми та мінімуми), які добре видно на графіках (рис. 1б, г, е, ж), як раз і обумовленні взаємодією вихідних елементів при спіканні зразків 2 – 5. В результаті виникають дифузійні потоки і хімічні реакції спричиняють фазові перетворення, змінюють, таким чином, кінетику усадки, структуру та властивості спікаємих композитів.

Слід відзначити, що максимуми швидкості усадки при спіканні зразків 4, 5 (рис. 1е, ж) значно менші відповідних максимумів при спіканні зразків 2, 3 (рис. 1б, г). Це свідчить про те, що в системах при таких умовах відбулося досить сильне ущільнення компонентів і, як наслідок, вдосконалення структури та підвищення рівня механічних властивостей. Незначне коливання швидкості усадки на заключних етапах процесу вказує лише на те, що взаємодія елементів в системі відбувається на молекулярному рівні.

Мікрорентгеноспектральний аналіз показує на перерозподіл вихідних елементів у поверхневих шарах навколо частинок алмаза в зразках 1 і 2 (рис. 2), які отримано в різних умовах. Видно, що розподіл елементів за товщиною приповерхневих шарів характеризується хви-



*а: спікання в муфельній печі при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ хв.}$ (зразок 1);
 б: гаряче пресування при $p=100\text{ МПа}$, $t=180\text{ хв.}$ (зразок 2)*

Рисунок 2 – Розподіл елементів в приповерхневому шарі навколо частинки алмаза на поверхні зразків 1(а) і 2 (б), отриманих різними методами

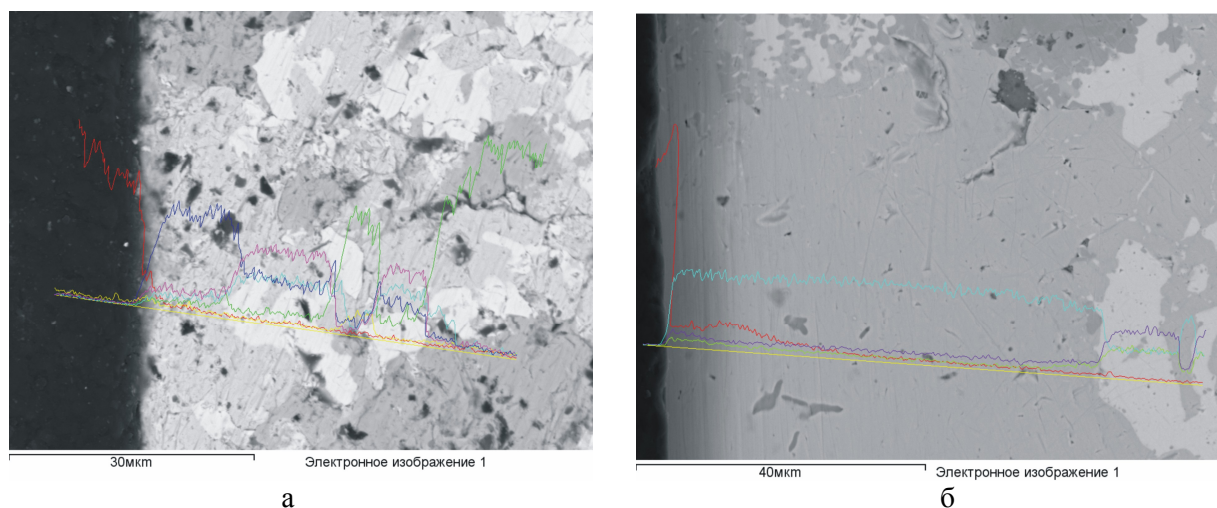


Рисунок 3 – Знімки поверхні приповерхневого шару навколо алмазу в зразках 1(а) і 2 (б)

леподібною періодичністю. Спостерігається загальна тенденція зниження концентрації заліза, нікелю та міді у приповерхневих шарах порівняно з вихідним його вмістом. Так, зокрема, в приповерхневих шарах навколо алмазу на глибині 10 мкм в зразку 1, отриманого вільним спіканням, спостерігається відсутність заліза, нікелю та міді (рис. 2а), що вказує на слабку дифузію. В зразку 2, який отримано гарячим пресуванням при тиску 100 МПа, в приповерхневих шарах навколо алмазу характер розподілу елементів більш рівномірний. В цьому разі в приповерхневих шарах навколо алмазу на глибині до 3-4 мкм спостерігаються усі елементи (рис. 2б), що вказує на сильну дифузію. Отже, роль тиску зводиться до забезпечення стабільного розподілу основних компонентів як в матриці композита, так і в перехідній зоні навколо контакту алмаз-матриця і, як наслідок, вдосконалення структури та підвищення механічних характеристик.

Знімки поверхні приповерхневих шарів навколо алмазу в зразках 1 і 2 наведено на рис. 3.

Структура зразка 1 крупнозерниста, спостерігаються пори як на міжфазних границях, так і в матриці, контакт алмаз-матриця нещільний (рис. 3а). Характерною особливістю зразка 2 є те, що контакт алмаз-матриця щільний, пори в матриці і на міжфазних границях відсутні, структура здрібнена (рис. 3б). Дані результати свідчать про високу якість та структурну досконалість зразка 2, що є результатом дифузійних та інших процесів, які більш ефективно відбуваються при гарячому пресуванні.

Результати визначення мікротвердості, міцності на стиск та згин і густини отриманих зразків наведено в таблиці 1.

Тиск поліпшує рівень мікромеханічних характеристик зразків 2 – 5. Так, мікротвердість зразків 2 – 5 складає 1,9 – 3,5 ГПа порівняно з 1,4 – 1,7 ГПа для зразка 1, при цьому спостерігається суттєве підвищення густини від 7,40 до 7,85 г/см³. Значно підвищується міцність на стиск з 400 до 800 МПа. Міцність на згин підвищується з 550 до 760 – 680 ГПа, але в зразках 3 – 5, отриманих при більшому тиску, спостері-

Таблиця – Механічні характеристики зразків

Номер зразків	Мікротвердість за Кнупом при навантаженні 4,91 Н, ГПа			Густина, г/см ³	σ_c , МПа	σ_z , МПа
	світлі фази	змішані фази	темні фази			
1	1,4 – 1,6	1,5 – 1,6	1,6 – 1,7	7,40	≤ 400	550
2	1,9 – 1,95	1,95 – 2,0	2,0 – 2,1	7,60	580	760
3	2,2 – 2,3	2,3 – 2,4	2,5 – 2,8	7,70	600	725
4	2,4 – 2,5	2,5 – 2,6	2,9 – 3,0	7,75	800	700
5	2,5 – 2,6	2,6 – 3,0	3,1 – 3,5	7,85	> 800	680

гається несуттєве зменшення цього параметра. Підвищення рівня мікромеханічних характеристик в зразках 2 – 5 порівняно із зразком 1 свідчить про те, що процеси, які відбуваються при спіканні КАМ залежать від умов їх отримання і вони суттєво впливають на кінетику усадки, структури і властивості таких композитів.

Висновки

Досліджено закономірності усадки і її швидкості при гарячому пресуванні КАМ на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова в умовах різного тиску та різної тривалості термічної обробки.

Показано, що зміна швидкості усадки обумовлена взаємодією вихідних елементів, а її коливання відображає фазові та структурні перетворення, які мають місце при гарячому пресуванні.

Встановлено, що розподіл елементів за товщиною поверхневих шарів навколо частинок алмаза характеризується хвилеподібною періодичністю і суттєво залежить від тиску та тривалості термічної обробки.

Визначено технологічні фактори, що забезпечують формування зразків з досконалою структурою і підвищеними механічними характеристиками при гарячому пресуванні.

Література

1 Формирование структуры и свойств сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов / Н.В. Новиков, В.А. Мечник, А.Н. Жуковский и др. // Доповіді НАН України. – 2003. – № 11. – С. 88 – 90.

2 Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств / Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – №3. – С. 79 – 87.

3 Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состава сверхтвердых материалов состава алмаз-твердый сплав ВК6 / Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, А.Н. Жуковский [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 103 – 112.

4 Критерії для оцінки якості зв'язок для породоруйнівних елементів / М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун // Розвідка та розробка нафтових та газових родовищ. – 2009. – № 2 (31). – С. 37-42.

*Стаття постуила в редакційну колегію
30.06.09
Рекомендована до друку професором
Крилем Я.А.*